

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Pierre LESPADE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: MANUFACTURING PROCESS FOR A REFRACTORY MATERIAL, PROTECTIVE COATING THAT CAN BE OBTAINED WITH THIS PROCESS AND USES OF THIS PROCESS AND THIS COATING

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
France	0209677	July 30, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JUIL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


 N° 11354*01

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08
 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 30 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209677 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 30 JUIL 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) SP 21258.69/SL DS 536 AQ			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU REFRACTAIRE, REVETEMENT PROTECTEUR SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENU PAR CE PROCEDE ET LEURS UTILISATIONS.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EADS LAUNCH VEHICLES	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	37 Bld de Montmorency	
	Code postal et ville	75781	PARIS CEDEX 16
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 30 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0200677 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		SP 21258.69/SL DS 536 AQ	
6 MANDATAIRE			
Nom		POULIN	
Prénom		Gérard	
Cabinet ou Société		BREVALEX	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		CPI 99 0200	
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 83 94 00	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 45 63 83 33	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		brevets.patents@brevaalex.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) G. POULIN CPI 990 200		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEAUX	

PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU REFRACTAIRE,
REVETEMENT PROTECTEUR SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENU PAR
CE PROCEDE ET LEURS UTILISATIONS

5

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un
procédé de fabrication d'un matériau réfractaire apte à
10 résister à la corrosion et, plus particulièrement, à
l'oxydation lorsqu'il est placé dans un environnement
oxydant à de très hautes températures (supérieures à
1000°C), à un revêtement protecteur susceptible d'être
obtenu par ce procédé ainsi qu'aux utilisations de ce
15 procédé et de ce revêtement.

Le procédé, qui est utilisable aussi bien
pour réaliser des pièces massives que pour produire des
revêtements propres à protéger de telles pièces contre
la corrosion, est susceptible de trouver application
20 dans l'aérospatiale et l'aéronautique, par exemple,
pour la fabrication de pièces de propulsion (turbines,
tuyères, ...) et d'éléments du fuselage et de la voilure
exposés à une forte oxydation en vol comme les bords
d'attaque des navettes spatiales ou des avions, dans
25 les centrales thermiques, par exemple, pour la
fabrication d'échangeurs thermiques et, plus
généralement, dans toutes les industries où existent
des contraintes thermiques et chimiques particulières
(métallurgie, industrie chimique, industrie automobile,
30 ...).



Etat de la technique antérieure

Il est connu d'utiliser des borures et des carbures métalliques, et notamment des borures et des carbures de hafnium et de zirconium, en association avec du carbure de silicium, pour fabriquer, soit des céramiques massives réfractaires, soit des revêtements destinés à protéger des pièces à base de carbone contre l'oxydation à de très hautes températures.

Ainsi, par exemple :

* US-A-3,775,137 [1] divulgue des céramiques massives qui sont constituées d'un borure métallique - lequel est, de préférence, du borure de zirconium - associé à du carbure de silicium ;

* US-A-5,750,450 [2] décrit des céramiques massives censées résister encore mieux à la corrosion à haute température que les précédentes et qui sont obtenues à partir de mélanges plus complexes, comprenant deux, trois, voire quatre composés choisis parmi les borures et les carbures de hafnium et de zirconium, en association avec du carbure de silicium ; tandis que

* EP-A-0 675 863 [3] au nom de la Demanderesse propose d'utiliser un mélange de borure de hafnium et de carbure de silicium pour revêtir la surface d'un matériau ou d'un article en carbone afin de le protéger contre l'oxydation à des températures comprises entre 1700 et 2000°C.

Les céramiques massives décrites dans les brevets américains précités sont obtenues par des procédés qui consistent à mélanger les différents

constituants (ZrB_2 , HfB_2 , SiC , ...) sous forme pulvérulente, éventuellement en présence d'un solvant, puis à couler le mélange résultant dans un moule, à le sécher s'il renferme un solvant, et à le soumettre à un

5 pressage à chaud (c'est-à-dire à des températures de l'ordre de 2000°C) le temps nécessaire pour obtenir un matériau ayant une densité au moins égale à 95% de la densité destinée à être présentée par les céramiques une fois achevées.

10 Cette opération de pressage à chaud ne peut, à l'évidence, être utilisée pour réaliser des revêtements protecteurs sur des substrats.

C'est la raison pour laquelle le revêtement protecteur décrit dans EP-A-0 675 863 est, lui, obtenu

15 par un procédé qui consiste à déposer sur la surface devant être protégée un mélange pulvérulent de borure de hafnium et de carbone à partir d'une barbotine, à sécher ce dépôt, puis à exposer ladite surface à des vapeurs de silicium, sous vide partiel et à 1850°C ,

20 pour induire une réaction entre le carbone présent dans le dépôt et ce silicium et, partant, la formation de carbure de silicium.

Ce dernier document n'est pas le seul à faire réagir du carbone et du silicium pour mettre en

25 place du carbure de silicium dans un matériau. Ainsi, des procédés utilisant une infiltration réactive du silicium ont aussi été décrits dans FR-A-2 551 433 [4], US-A-4,385,020 [5] et US-A-6,126,749 [6], pour la fabrication de céramiques massives de carbure de

30 silicium, ainsi que dans FR-A-2 790 470 [7] pour celle de composites de carbure de silicium renforcés par des



fibres, le silicium étant apporté, selon les cas, par trempage d'une préforme carbonée dans un bain de silicium fondu (comme, par exemple, dans US-A-6,126,749) ou par enrobage de particules de carbone
5 avec une poudre siliceuse et fusion de cette poudre (comme, par exemple, dans US-A-4,385,020).

D'une manière générale, les procédés utilisant une réaction $C + Si$ proposés à ce jour ne permettent pas de maîtriser les quantités de carbone et
10 de silicium mises à réagir, alors même que cette réaction doit être la plus stœchiométrique possible pour limiter au maximum les quantités résiduelles de carbone et de silicium présentes dans le matériau final.

15 En effet, l'utilisation de silicium en excès par rapport au carbone conduit à la présence de silicium libre dans le matériau final, qui est chimiquement très néfaste car, soit ce silicium s'oxyde en silice, laquelle fond vers $1600^{\circ}C$, soit il fond
20 avant de s'oxyder, sa propre température de fusion étant de $1410^{\circ}C$. Dans tous les cas, cela risque de se traduire par la formation d'une porosité, de nature à laisser passer l'oxygène au sein de ce matériau ou, à tout le moins, d'en perturber les caractéristiques,
25 notamment en termes de viscosité, de réfractarité ou de propriétés mécaniques.

De manière similaire, l'utilisation de carbone en excès par rapport au silicium conduit à la présence de carbone libre dans le matériau final, qui
30 est tout aussi néfaste, l'oxydation de ce carbone pouvant, elle aussi, être responsable de la formation

d'une porosité et, partant, d'un défaut d'étanchéité et d'une altération des propriétés mécaniques.

Ainsi, dans le cas où l'apport de silicium est réalisé par trempage d'une préforme carbonée dans un bain de silicium fondu, il est extrêmement difficile de maîtriser la quantité de silicium susceptible de rester sur les faces de la préforme lorsque celle-ci est retirée du bain et, a fortiori, de maîtriser la quantité de silicium libre risquant de se retrouver dans le matériau une fois celui-ci achevé. Ceci est d'autant plus gênant que la préforme est peu épaisse (le rapport entre la quantité de silicium libre et le volume du matériau étant, en effet, d'autant plus élevé), ce qui est notamment le cas lorsque l'on réalise un revêtement protecteur.

L'infiltration du silicium en phase vapeur n'est guère plus simple à maîtriser et l'expérience montre qu'elle aboutit à un excès de silicium libre à la surface du matériau.

De plus, elle nécessite des fours très spécifiques, car ils doivent pouvoir fonctionner à des températures très élevées et sous pression réduite, et donc d'un coût particulièrement élevé et ce, d'autant plus que les pièces que l'on souhaite fabriquer ou protéger sont de grande taille ou de forme complexe.

Par ailleurs, la plupart des procédés utilisant une réaction $C + Si$ proposés à ce jour prévoient d'apporter et de faire réagir le carbone sous une forme pulvérulente. Dans ce cas, le carbure de silicium se présente également sous la forme de particules dans le matériau final (la réaction $C + Si$



se produisant sur chaque particule de carbone), particules entre lesquelles s'établit une porosité avec toutes les conséquences néfastes précédemment mentionnées.

5 Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé de fabrication d'un matériau réfractaire à base de borure(s) et/ou de carbure(s) métallique(s) et de carbure de silicium, qui soit exempt des inconvénients présentés par les procédés
10 précédemment mentionnés, notamment en ce qu'il permet d'obtenir un matériau homogène, à teneurs en carbone et en silicium libres les plus réduites possibles, de manière à présenter des propriétés barrière à l'oxygène remarquables, y compris à de très hautes températures,
15 en ce qu'il se prête aussi bien à la réalisation de revêtements protecteurs qu'à la fabrication de pièces massives et ce, quelles que soient la taille et la forme des pièces à protéger ou à fabriquer, et en ce qu'il ne nécessite pas, pour sa mise en œuvre,
20 d'équipements spécifiques particulièrement onéreux.

Ces buts sont atteints par la présente invention qui propose un procédé de fabrication d'un matériau réfractaire.

25 **Exposé de l'invention**

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) déposer sur la surface d'un substrat ou dans un moule une première dispersion contenant au
30 moins un composé métallique choisi parmi les borures, les carbures et les borocarbures comprenant au moins un

métal de transition, ce composé se trouvant sous forme pulvérulente, et une résine ayant une teneur massique en coke au moins égale à 30% après carbonisation,

- b) sécher le dépôt ainsi réalisé,
- 5 c) réticuler la résine présente dans ce dépôt,
- d) carboniser cette résine sous atmosphère inerte,
- e) recouvrir ledit dépôt par une deuxième
- 10 dispersion contenant du silicium sous forme pulvérulente et un liant, et
- f) chauffer le dépôt réalisé à l'étape e) à une température au moins égale à la température de fusion du silicium, sous atmosphère inerte,
- 15 les étapes a) et b) pouvant être répétées une ou plusieurs fois avant de procéder à l'étape c).

Ainsi, le procédé selon l'invention met en œuvre, comme les procédés de l'état de la technique précédemment évoqués, une infiltration réactive du

20 silicium mais, à la différence de ces derniers, le carbone et le silicium sont apportés via le dépôt de dispersions - que l'on désigne communément "barbotines" dans le domaine de la fabrication des céramiques -, ce qui permet de maîtriser les quantités de carbone et de

25 silicium mises à réagir par la composition de ces dispersions et par la masse surfacique des dépôts.

De plus, le procédé selon l'invention prévoit d'apporter le carbone sous la forme d'une résine, qui est mélangée au composé métallique

30 pulvérulent, puis carbonisée de manière à être réduite en coke, ce qui permet d'obtenir, dans un premier



temps, un enrobage des particules dudit composé par du carbone, puis, après infiltration réactive du silicium, un enrobage de ces mêmes particules par du carbure de silicium.

5 Il en résulte un matériau d'une grande homogénéité et à très faibles teneurs en carbone et en silicium libres.

Comme précédemment mentionné, le procédé selon l'invention comprend, en premier lieu, le dépôt
10 sur la surface d'un substrat ou dans un moule (selon que l'on veut réaliser un revêtement protecteur ou une pièce massive) d'une première dispersion ou "barbotine" contenant à la fois au moins un composé métallique choisi parmi les borures, les carbures et les
15 borocarbures comprenant au moins un métal de transition, ce composé se trouvant sous forme pulvérulente, et une résine ayant une teneur massique en coke au moins égale à 30% après carbonisation.

Au sens de la présente invention, on entend
20 par "composé métallique choisi parmi les borures, les carbures et les borocarbures comprenant au moins un métal de transition", tout composé résultant de la réaction entre du bore et/ou du carbone et un ou plusieurs métaux appartenant à l'une des colonnes 3 à
25 12 de la Classification Périodique des Eléments, encore connue sous le nom de Classification de Mendeleïev.

A titre d'exemples de tels composés, on peut citer les borures et carbures de titane (TiB_2 , TiC), de vanadium (VB_2 , VC), de chrome (CrB_2 , Cr_3C_2), de
30 zirconium (ZrB_2 , ZrC), de niobium (NbB_2 , NbC), de molybdène (Mo_2B_6 , Mo_2C), de hafnium (HfB_2 , HfC), de

tantale (TaB_2 , TaC), de tungstène (WB , WB_2 , WC), le borocarbure de titane (TiB_4C), le carbure de tantale-hafnium (Ta_4HfC_5), le carbure de tungstène-titane ($WTiC_2$) et les carbures de tungstène-cobalt (WC à 6% de Co, WC à 12% de Co, ...).

De préférence, le composé métallique est choisi parmi les borures et les carbures de hafnium, de zirconium et de titane, ces composés présentant, en effet, d'excellentes propriétés de réfractarité.

Par ailleurs, on entend par "résine ayant une teneur massique en coke au moins égale à 30% après carbonisation", tout polymère thermodurcissable ou thermoplastique dont la carbonisation conduit à un coke qui représente en masse au moins 30% de la masse que présente la résine après réticulation mais avant carbonisation.

De préférence, la résine présente une teneur massique en coke au moins égale à 45% après carbonisation et est choisie parmi les résines phénoliques et les résines furaniques.

A titre d'exemples de résines susceptibles d'être utilisées dans le procédé selon l'invention, on peut citer la résine phénolique commercialisée par la société RHODIA sous la référence RA 101 et la résine furanique FRD 5129 de la société BORDEN.

Selon l'invention, le composé métallique est, préférentiellement, présent dans la première dispersion sous la forme de particules de diamètre moyen inférieur ou égal à 5 μm . Cela signifie que, dans le cas où le composé métallique que l'on souhaite utiliser ne présente pas une telle granulométrie, il



convient de le broyer avant de le mélanger à la résine. Ce broyage est avantageusement réalisé après dispersion de ce composé dans un solvant en présence d'un dispersant, par exemple un ester phosphorique ou un
5 mélange d'esters phosphoriques, propre à éviter que les particules dudit composé ne s'agglomèrent les unes aux autres et ne précipitent.

A l'issue de ce broyage, la résine peut être ajoutée à la dispersion de composé métallique et
10 l'ensemble rendu homogène, ce qui est d'autant plus aisé que le solvant choisi initialement pour broyer le composé métallique est un solvant apte à dissoudre cette résine.

Une fois le dépôt de la première dispersion
15 effectué, le procédé selon l'invention prévoit de sécher ce dépôt en vue d'éliminer le solvant qu'il renferme. Selon la volatilité de ce dernier, ce séchage peut être réalisé en laissant tout simplement le solvant s'évaporer à l'air libre ou en utilisant une
20 enceinte chauffée telle qu'une étuve.

Conformément à l'invention, il est alors possible de procéder à un nouveau dépôt de la première dispersion suivi d'un séchage et ce, autant que fois que désiré, en fonction de l'épaisseur que l'on
25 souhaite donner au matériau.

En variante, il est également possible de passer directement à l'étape suivante qui consiste à réticuler la résine présente dans le dépôt de manière à rigidifier ce dernier.

30 Puis, la résine est soumise à une carbonisation destinée à la réduire en coke. Cette

opération est réalisée sous atmosphère inerte, c'est-à-dire sous azote, argon, néon ou analogue, pour éviter que le carbone produit par la résine ne réagisse avec l'oxygène atmosphérique. De plus, elle est, de
5 préférence, réalisée à haute température (soit, en pratique, à une température au moins égale à 900°C) pour éliminer plus facilement les principaux atomes d'impureté (O, N, S, partiellement H).

Le procédé selon l'invention comprend
10 ensuite une étape consistant à recouvrir le(s) dépôt(s) réalisé(s) avec la première dispersion par une deuxième dispersion qui contient, elle, du silicium sous forme pulvérulente et un liant dont le rôle est de permettre une répartition homogène et le maintien de ce silicium
15 sur le dépôt sous-jacent.

De préférence, ce liant est une solution comprenant environ 5% (m/m) de carboxyméthylcellulose et forme la phase liquide de la deuxième dispersion.

Enfin, le procédé selon l'invention prévoit
20 de chauffer le dépôt effectué avec la deuxième dispersion à une température au moins égale à la température de fusion du silicium (1410°C) et sous atmosphère inerte, de manière à ce que ce dernier puisse s'infiltrer sous forme liquide dans l'épaisseur
25 du (des) dépôt(s) sous-jacent(s) et réagir avec le carbone issu de la carbonisation de la résine pour former du carbure de silicium.

Le procédé selon l'invention s'est révélé être particulièrement bien adapté à la réalisation d'un
30 revêtement destiné à protéger une pièce contre l'oxydation à de très hautes températures et,



notamment, une pièce à base de carbone. En effet, l'infiltration sous forme liquide du silicium permet à ce dernier d'atteindre l'interface entre le revêtement et la pièce sous-jacente, et de réagir avec le carbone
5 présent à la surface de cette pièce pour former une couche de carbure de silicium *in situ*.

Cette dernière assure un accrochage à la fois chimique et mécanique du revêtement sur la pièce carbonée qu'il vise à protéger, et permet de
10 s'affranchir de la nécessité de déposer préalablement, sur la surface de cette pièce, une couche intermédiaire, par exemple siliciurée dans le cas d'un composite C/C, propre à induire une compatibilité mécanique entre ledit revêtement et ladite pièce,
15 notamment lorsque ceux-ci présentent des coefficients de dilatation très différents.

Aussi, selon un mode de mise en œuvre préféré de ce procédé, à l'étape a), le substrat sur lequel est déposée la première dispersion est une pièce
20 constituée de graphite ou d'un matériau composite comprenant une matrice en carbone ou en carbure de silicium, et des fibres en carbone ou en carbure de silicium (composites C/C, C/SiC, SiC/C et SiC/SiC).

Ce dépôt, comme celui de la deuxième dispersion, peut notamment être effectué, soit par
25 trempage de la pièce dans les dispersions, soit par pulvérisation de ces dernières sur cette pièce.

En variante, toutefois, le procédé selon l'invention peut également être mis en œuvre pour la
30 réalisation d'une pièce massive, auquel cas le dépôt

des deux dispersions est réalisé par coulage dans un moule approprié.

Selon l'invention, on préfère réaliser un matériau contenant de 50 à 95% (m/m) de borure de hafnium et de 5 à 50% (m/m) de carbure de silicium, ce type de matériau étant potentiellement, parmi les matériaux à base de borures et/ou de carbures métalliques et de carbure de silicium, ceux qui présentent la résistance aux très hautes températures à la fois la plus élevée et la plus durable.

Dans ce cas, les teneurs en borure de hafnium et en résine de la première dispersion sont telles que, à l'issue de l'étape d), le rapport massique entre le borure de hafnium et le carbone issu de la carbonisation de la résine va de 18:1 à 1:1, compte tenu du taux massique en coke présenté par ladite résine après carbonisation, tandis que la teneur en silicium de la deuxième dispersion est telle que, à l'issue de l'étape e), le rapport molaire entre le carbone issu de la carbonisation de la résine et le silicium déposé est égal à 1 ou très peu différent de 1, compte tenu de la masse surfacique du dépôt réalisé avec cette deuxième dispersion.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. En effet :

- il permet d'obtenir un matériau réfractaire extrêmement résistant à la corrosion à de très hautes températures, notamment en raison de son homogénéité et des très faibles teneurs en carbone et en silicium libres qu'il renferme ;



- il offre la possibilité de réaliser ce matériau aussi bien sous la forme d'un revêtement destiné à protéger une pièce que sous celle d'une pièce massive ;

5 - dans le cas où il est utilisé pour fabriquer un revêtement protecteur sur une pièce à base de carbone, il permet de supprimer la nécessité d'intercaler, entre ce revêtement et la pièce, une couche intermédiaire destinée à leur conférer une
10 compatibilité mécanique, ce qui se traduit par un gain financier ;

- il est simple à mettre en œuvre car la préparation de barbotines et leur dépôt sur la surface d'un substrat ou dans un moule sont des opérations
15 faciles à exécuter ;

- les traitements thermiques qu'il met en jeu peuvent être effectués dans des fours sans aménagements spécifiques autres que la présence d'une atmosphère neutre, ce qui est également très
20 intéressant sur le plan économique ;

- il convient donc aussi bien à des fabrications en séries qu'à des fabrications à l'unité de pièces de grande taille et de forme complexe.

Compte tenu de ce qui précède, la présente
25 invention a également pour objet l'utilisation du procédé tel que précédemment défini pour la fabrication de revêtements destinés à protéger de la corrosion à de très hautes températures une pièce à base de carbone et, notamment, une pièce constituée de graphite ou d'un
30 matériau composite comprenant une matrice et des fibres en carbone et/ou en carbure de silicium.

De tels revêtements présentent notamment un intérêt dans le domaine de l'aérospatiale et de l'aéronautique, que ce soit pour la protection de pièces entrant dans la constitution des systèmes de propulsion ou pour celle de pièces de structures comme le fuselage et la voilure des engins spatiaux et des avions.

La présente invention a encore pour objet un revêtement protecteur contenant du borure de hafnium et du carbure de silicium, qui est caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé tel que précédemment défini.

Selon un mode de réalisation préféré de ce revêtement, ce dernier contient de 50 à 95% (m/m) de borure de hafnium et de 5 à 50% (m/m) de carbure de silicium.

La présente invention a enfin pour objet l'utilisation de ce revêtement protecteur pour protéger de la corrosion à de très hautes températures une pièce à base de carbone et, notamment, une pièce constituée de graphite ou d'un matériau composite comprenant une matrice et des fibres en carbone et/ou en carbure de silicium.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui est donné à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins

La figure 1 représente la distribution de la taille des pores présentés par 5 monolithes HfB_2/SiC réalisés par le procédé selon l'invention, au terme de l'étape d) de ce procédé.

La figure 2 représente deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope électronique à balayage, à deux grossissements différents (150 x et 500 x), d'une coupe transversale d'un revêtement HfB_2/SiC réalisé par le procédé selon l'invention sur un substrat composite C/C.

La figure 3 représente deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope électronique à balayage, à deux grossissements différents (150 x et 500 x), d'une coupe transversale d'un revêtement HfB_2/SiC réalisé par le procédé selon l'invention sur un substrat en graphite.

La figure 4 représente deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope électronique à balayage, à deux grossissements différents (500 x et 1500 x), d'une coupe transversale d'un revêtement HfB_2/SiC réalisé par le procédé selon l'invention sur un substrat composite C/C siliciuré.

La figure 5 représente une photographie prise au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale d'un monolithe réalisé par le procédé selon l'invention.

La figure 6 représente l'évolution de la variation de la masse par unité de surface (mg/cm^2) d'un monolithe réalisé par le procédé selon l'invention, en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$)

lorsqu'il est soumis à une montée linéaire de température sous balayage d'un mélange O_2/He à 20% (v:v) d' O_2 .

La figure 7 représente l'évolution de la variation de la masse par unité de surface (mg/cm^2) d'un monolithe réalisé par le procédé selon l'invention, en fonction du temps (heures) lorsqu'il est maintenu à 800°C, 1000°C, 1450°C et 1600°C sous balayage d'un mélange O_2/He à 20% (v:v) d' O_2 .

La figure 8 représente une photographie prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement de 500 x, d'une coupe transversale d'un monolithe réalisé par le procédé selon l'invention, au terme d'une oxydation de 10 heures à 1600°C et sous balayage d'un mélange O_2/He à 20% (v:v) d' O_2 .

Exemple 1 : réalisation de matériaux HfB_2/SiC par le procédé selon l'invention

On réalise des matériaux HfB_2/SiC par le procédé selon l'invention, à partir d'une première dispersion contenant du borure de hafnium et une résine phénolique, et d'une deuxième dispersion contenant du silicium et une solution aqueuse à 5% de carboxyméthylcellulose en tant que liant.

Ces matériaux sont réalisés :

- soit sous la forme de revêtements par dépôt des dispersions sur des substrats constitués de graphite ou d'un matériau composite C/C ou C/C siliciuré (c'est-à-dire dont la surface a été recouvert d'une couche de carbure de silicium comme décrit dans FR-A-2 611 198 [8]),

- soit sous la forme de monolithes.

Les modalités opératoires sont précisées ci-après.

5 1.1 - Préparation de la dispersion de HfB_2 et de
résine phénolique

50 g de poudre de HfB_2 , 7 g d'éthanol et
0,2 g d'un mélange d'un monoester et d'un diester,
ester phosphoriques (CECA ATOCHEM - référence Beycostat
C213) sont introduits dans la jarre d'un broyeur semi-
10 planétaire conjointement avec 5 billes de carbure de
tungstène dont 4 de 1 cm de diamètre et une de 2 cm de
diamètre.

Le broyage est effectué pendant 6 heures, à
la suite de quoi 8 g d'une résine phénolique (RHODIA -
15 référence RA 101) et 2 g d'éthanol sont introduits dans
la jarre de broyage et on poursuit le broyage pendant 1
minute pour obtenir une dispersion homogène.

20 1.2 - Préparation de la dispersion de silicium et
de liant

40 g de poudre de Si et 25 g d'une solution
aqueuse (eau déminéralisée) à 5% de carboxyméthyl-
cellulose sont introduits dans un bécher de 50 ml. Ce
bécher est mis dans un bain de glace et une sonde à
25 ultrasons est placée à 0,5 cm du fond du bécher. On
soumet la dispersion aux ultrasons, dans un sonicateur
BIOBLOC SCIENTIFIC, de type Vibracell, modèle 72441, 5
fois 1 minute séparées les unes des autres par 1 minute
de repos.

30

1.3 - Dépôt de la dispersion de HfB_2 et de résine phénolique

Dans le cas des revêtements, le dépôt de la dispersion contenant le borure de hafnium et la résine phénolique est effectué en trempant les substrats dans cette dispersion et en les retirant à vitesse constante. L'épaisseur des dépôts ainsi réalisés est sensiblement de 50 μm sur le graphite et de 100 μm sur les substrats composites.

Dans le cas des monolithes, le dépôt est réalisé en coulant la dispersion sur une feuille de papier glacé qui est elle-même disposée sur une plaque métallique. L'étalement de la dispersion est forcé par inclinaison de la plaque métallique de manière à obtenir des dépôts les plus fins possibles. L'épaisseur des dépôts ainsi réalisés est comprise entre 200 et 400 μm .

1.4 - Séchage des dépôts

Les dépôts sont séchés dans une étuve dont la température interne est de 60°C jusqu'à élimination complète de l'éthanol.

1.5 - Réticulation de la résine phénolique

La réticulation de la résine phénolique est effectuée dans une étuve sous air dont la température interne est portée à 180°C, à raison de 9°C par minute, et est maintenue à cette valeur pendant 1 heure. Elle est suivie d'un refroidissement non contrôlé.

30

1.6 - Carbonisation de la résine phénolique

La carbonisation de la résine phénolique est effectuée dans un four sous azote dont la température interne est portée à 1200°C, à raison de 10°C par minute, et est maintenue à cette valeur pendant 1 heure. Elle est suivie d'un refroidissement non contrôlé.

1.7 - Dépôt de la dispersion de silicium et de liant

Le dépôt de la dispersion contenant le silicium et le liant est effectué de la même manière que celui de la dispersion contenant le borure de hafnium et la résine phénolique.

15

1.8 - Infiltration réactive du silicium

L'infiltration réactive du silicium est réalisée dans un four sous argon dont la température interne est portée à 1430°C, à raison de 10°C par minute, et est maintenue à cette valeur pendant 1 heure.

A l'issue de ce traitement, un simple brossage permet d'éliminer la couche de poudre de carbure de silicium s'étant formée à la surface des matériaux ainsi que le silicium excédentaire présent sur cette surface.

Exemple 2 : analyse de la microstructure des matériaux réalisés dans l'exemple 1

La microstructure des matériaux réalisés dans l'exemple 1 est appréciée, d'une part, par une

30

analyse de la distribution de la taille des pores
présentés par ces matériaux au terme de la
carbonisation de la résine phénolique, et, d'autre
part, par un examen au microscope électronique à
5 balayage (MEB).

2.1 - Distribution de la taille des pores

On détermine la distribution de la taille
des pores de 5 monolithes - respectivement M1, M2, M3,
10 M4 et M5 - préparés dans des conditions strictement
identiques, au terme de la carbonisation de la résine
phénolique par la technique d'intrusion au mercure. On
utilise pour ce faire un porosimètre à mercure
MICROMERICS Asap 2000.

15 Les résultats sont illustrés, sous la forme
de graphiques, sur la figure 1 dans laquelle l'axe des
ordonnées représente la dérivée logarithmique du volume
d'intrusion du mercure, tandis que l'axe des abscisses
représente la taille des pores exprimée en μm .

20 Cette figure montre que la distribution de
la porosité des 5 monolithes est très homogène d'un
monolithe à l'autre, qui témoigne d'une excellente
reproductibilité de la microstructure poreuse des
matériaux réalisés par le procédé selon l'invention.

25

2.2 - Examen au MEB

L'examen au MEB de la microstructure des
matériaux est réalisé sur des coupes transversales de
ces matériaux et, dans le cas de revêtements, des
30 substrats sur lesquels ils ont été réalisés, au moyen
d'un microscope LEICA Stereoscan 360FE.

Les résultats sont illustrés par les figures 2 à 5 qui représentent :

- figure 2 : les photographies d'un revêtement réalisé sur un substrat composite C/C, la
5 photographie A correspondant à un grossissement de 150 x et la photographie B correspondant à un grossissement de 500 x ;

- figure 3 : les photographies d'un revêtement réalisé sur un substrat en graphite, la
10 photographie A correspondant à un grossissement de 150 x et la photographie B correspondant à un grossissement de 500 x ;

- figure 4 : les photographies d'un revêtement réalisé sur un substrat composite C/C
15 siliciuré, la photographie A correspondant à un grossissement de 500 x et la photographie B correspondant à un grossissement de 1500 x ; et

- figure 5 : la photographie, prise à un grossissement de 500 x, d'un monolithe.

20 Ces figures montrent que les matériaux réalisés par le procédé selon l'invention présentent une microstructure composite relativement dense et très homogène, composée de grains de HfB_2 liés par une matrice de carbure de silicium et ce, qu'il s'agisse de
25 monolithes ou de revêtements et, dans ce dernier cas, quelle que soit la nature du substrat sous-jacent et qu'il soit siliciuré ou non.

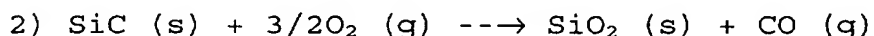
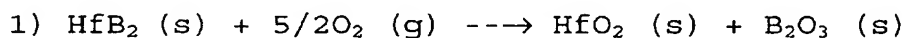
Ainsi, cet exemple confirme que le procédé selon l'invention permet, dans le cas où il est utilisé
30 pour réaliser un revêtement protecteur sur un substrat carboné du type substrat composite C/C, de supprimer la

mise en place préalable d'une couche destinée à assurer une compatibilité mécanique entre ce revêtement et ledit substrat.

5 **Exemple 3 : étude des performances des matériaux réalisés dans l'exemple 1**

 L'aptitude des matériaux réalisés dans l'exemple 1 à résister à l'oxydation à de très hautes températures est appréciée en suivant la variation de
10 la masse par unité de surface du monolithe M5 lorsque ce dernier est, d'une part, soumis à une montée linéaire de la température (de 0 à 1600°C) dans un environnement oxydant, c'est-à-dire sous balayage d'un mélange O₂/He à 20% (v:v) d'O₂ et, d'autre part,
15 maintenu plusieurs heures à une même température (800, 1000, 1450 ou 1600°C) dans ce même environnement oxydant.

 En effet, ces matériaux étant essentiellement constitués de HfB₂ et de SiC, les
20 réactions qui peuvent se produire en présence d'oxygène sont :



25

lesquelles se soldent chacune par un gain de masse ($\Delta m > 0$).

 Par ailleurs, on sait que le trioxyde de bore (B₂O₃) résultant de l'oxydation du borure de
30 hafnium forme, à partir de 450°C, une première barrière à la diffusion de l'oxygène et joue le rôle d'agent



cicatrisant. Les autres produits d'oxydation apparaissent généralement à partir de 750°C et forment un verre borosilicaté qui permet d'améliorer les performances de la phase cicatrisante et, en particulier, de diminuer sa volatilisation.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 6 et 7 qui représentent :

- figure 6 : l'évolution de la variation de la masse (Δm) par unité de surface, exprimée en mg/cm^2 , du monolithe M5 en fonction de la température, exprimée en °C, dans le cas où il est soumis à une montée linéaire de température de 0 à 1600°C ;

- figure 7 : l'évolution de la variation de la masse (Δm) par unité de surface, exprimée en mg/cm^2 , du monolithe M5 en fonction du temps, exprimé en heures, dans le cas où il est maintenu plusieurs heures à 800°C, 1000°C, 1450°C et 1600°C ; et

- figure 8 : une photographie prise au MEB, à un grossissement de 1500 x, d'une coupe transversale de ce même monolithe au terme d'une oxydation de 10 heures à 1600°C.

La figure 6 montre que le monolithe M5 ne perd pas de masse entre 450 et 650°C, ce qui signifie qu'il ne renferme pas de carbone libre facilement accessible et susceptible de réagir avec l'oxygène ambiant. A partir de 750°C, on note un gain substantiel de masse du monolithe qui s'explique par le fait que les oxydations, d'abord du borure de hafnium, puis du carbure de silicium, s'accélèrent et conduisent à la formation rapide d'une couche vitreuse, cicatrisante et protectrice.

La figures 7 montre que, quelle que soit la température à laquelle le monolithe M5 est maintenu, l'oxydation est rapidement bloquée par la formation de la couche vitreuse constituée initialement de trioxyde de bore et qui s'enrichit en dioxyde de silice et dioxyde d'hafnium. Cette couche vitreuse, dont la volatilité est la principale limitation pour des applications à de très hautes températures, apparaît être stable au moins jusqu'à 1600°C puisque aucune perte de masse n'est observée.

La figure 8 montre, quant à elle, que la couche vitreuse, dont l'épaisseur est d'environ 20 μm , est compacte et, effectivement, parfaitement cicatrisante.



Documents cités

- | | |
|----|--------------------|
| | [1] US-A-3,775,137 |
| 5 | [2] US-A-5,750,450 |
| | [3] EP-A-0 675 863 |
| | [4] FR-A-2 551 433 |
| | [5] US-A-4,385,020 |
| | [6] US-A-6,126,749 |
| 10 | [7] FR-A-2 790 470 |
| | [8] FR-A-2 611 198 |

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau réfractaire, caractérisé en ce qu'il comprend les
5 étapes suivantes :

a) déposer sur la surface d'un substrat ou dans un moule une première dispersion contenant au moins un composé métallique choisi parmi les borures, les carbures et les borocarbures comprenant au moins un
10 métal de transition, ce composé étant sous forme pulvérulente, et une résine ayant une teneur massique en coke au moins égale à 30% après carbonisation,

b) sécher le dépôt ainsi réalisé,

c) réticuler la résine présente dans ce
15 dépôt,

d) carboniser cette résine sous atmosphère inerte,

e) recouvrir ledit dépôt par une deuxième dispersion contenant du silicium sous forme
20 pulvérulente et un liant, et

f) chauffer le dépôt réalisé à l'étape e) à une température au moins égale à la température de fusion du silicium, sous atmosphère inerte, les étapes a) et b) pouvant être répétées une ou
25 plusieurs fois avant de procéder à l'étape c).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé métallique est choisi parmi les borures et carbures de hafnium, de zirconium
30 et de titane.



3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la résine présente une teneur massique en coke au moins égale à 45% après carbonisation.

5

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la résine est choisie parmi les résines phénoliques et les résines furaniques.

10

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé métallique présent dans la première dispersion est sous la forme de particules de diamètre moyen inférieur ou égal à 5 μm .

15

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant présent dans la deuxième dispersion est une solution aqueuse comprenant environ 5% (m/m) de carboxyméthylcellulose.

20

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape a), le substrat sur lequel est déposé la première dispersion est une pièce constituée de graphite ou d'un matériau composite comprenant une matrice et des fibres en carbone et/ou carbure de silicium.

25

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé métallique est du borure de hafnium et en ce que les teneurs en borure de hafnium et en résine de la première dispersion sont telles que, à l'issue de l'étape d), le rapport massique entre le borure de hafnium et le carbone issu de la carbonisation va de 18:1 à 1:1, compte tenu du taux massique en coke de ladite résine après carbonisation.

10

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la teneur en silicium de la deuxième dispersion est telle que, à l'issue de l'étape e), le rapport molaire entre le carbone issu de la carbonisation de la résine et le silicium déposé est égal à 1 ou très peu différent de 1, compte tenu de la masse surfacique du dépôt réalisé avec cette dispersion.

20

10. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication de revêtements destinés à protéger une pièce à base de carbone de la corrosion à de très hautes températures.

25

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que la pièce à base de carbone est constituée de graphite ou d'un matériau composite comprenant une matrice en carbone ou en carbure de silicium et des fibres en carbone ou en carbure de silicium.

30



12. Revêtement protecteur contenant un composé métallique comprenant du borure de hafnium et du carbure de silicium, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 9.

13. Revêtement protecteur selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il contient de 50 à 95% (m/m) de borure de hafnium et de 5 à 50% (m/m)
10 de carbure de silicium.

14. Utilisation d'un revêtement protecteur selon la revendication 12 ou la revendication 13 pour protéger une pièce à base de carbone de la corrosion à
15 de très hautes températures.

15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la pièce à base de carbone est constituée de graphite ou d'un matériau composite
20 comprenant une matrice et des fibres en carbone et/ou en carbure de silicium.

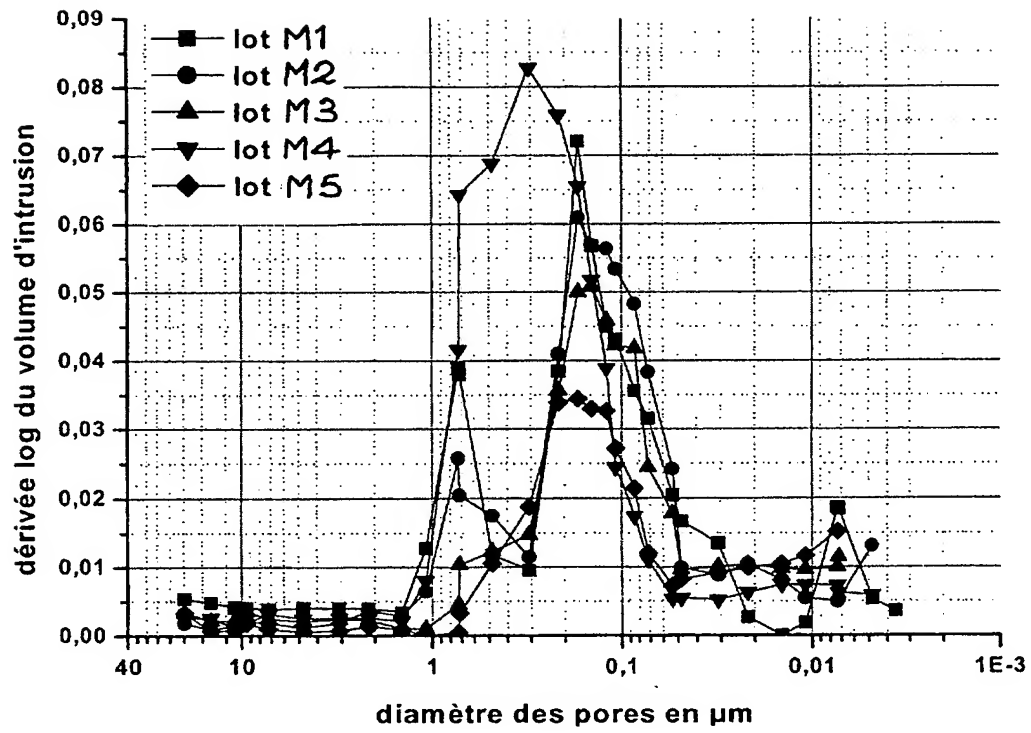


FIG. 1

2 / 4

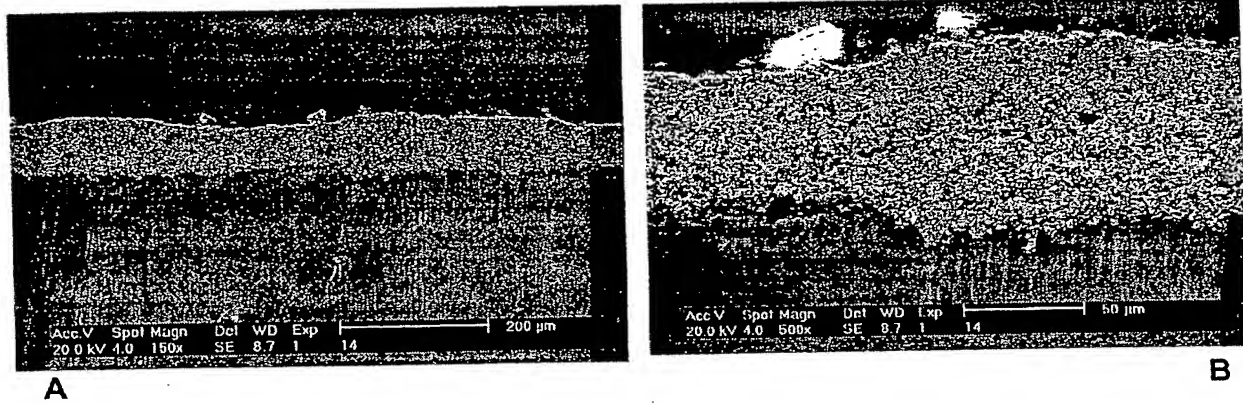


FIG. 2

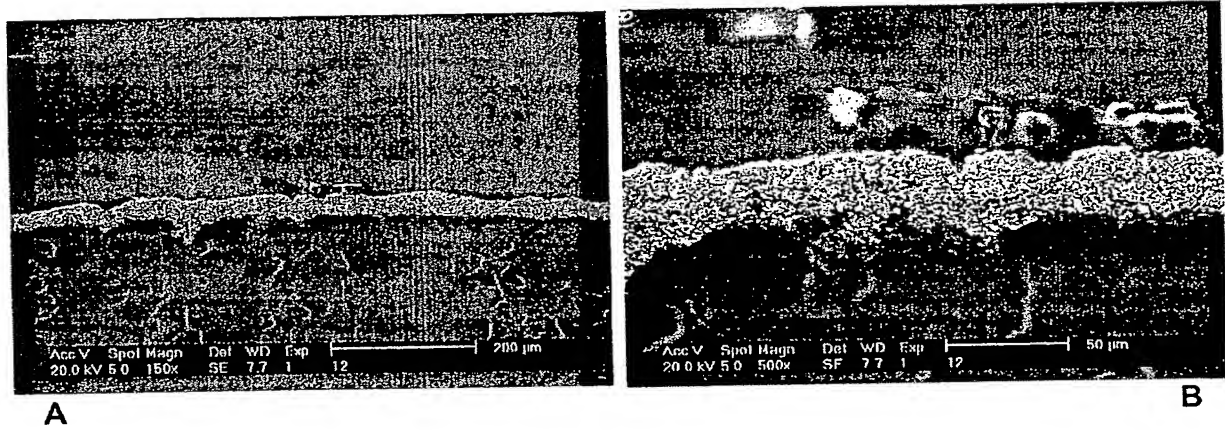


FIG. 3

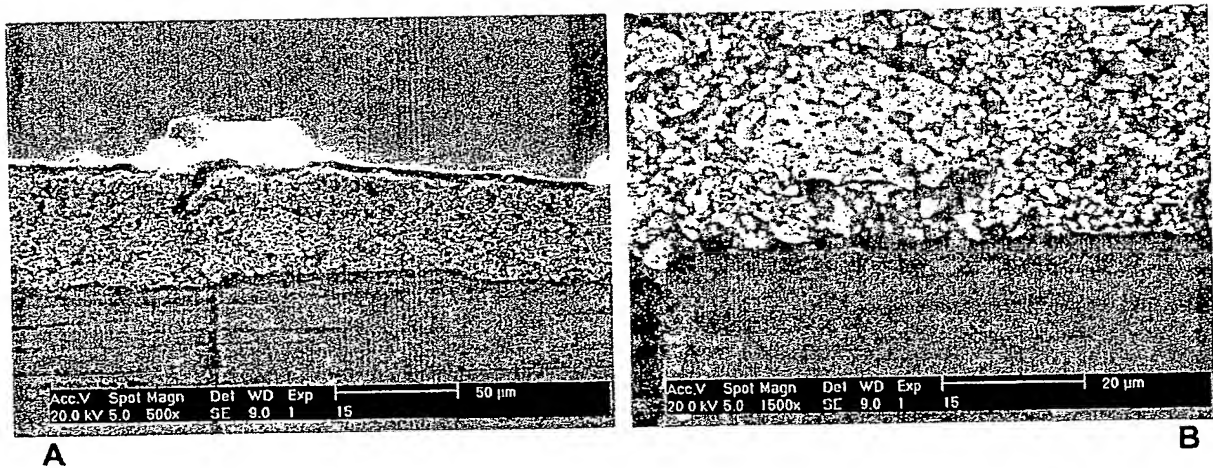


FIG. 4

3 / 4

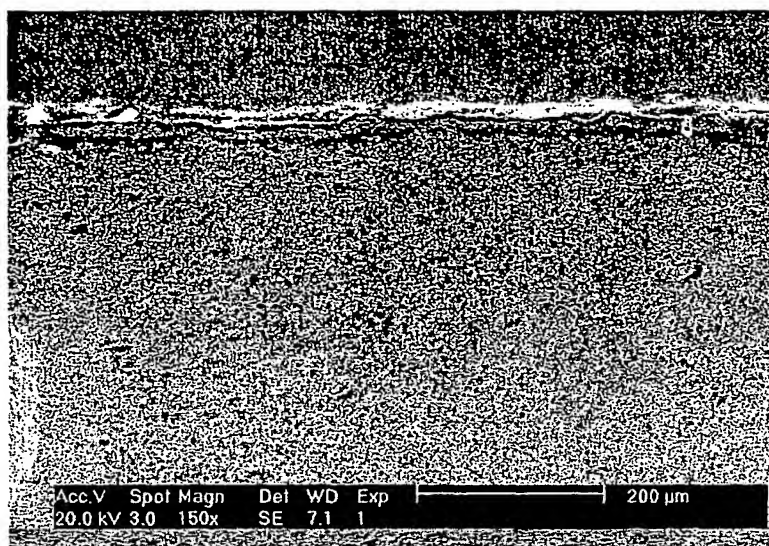


FIG. 5

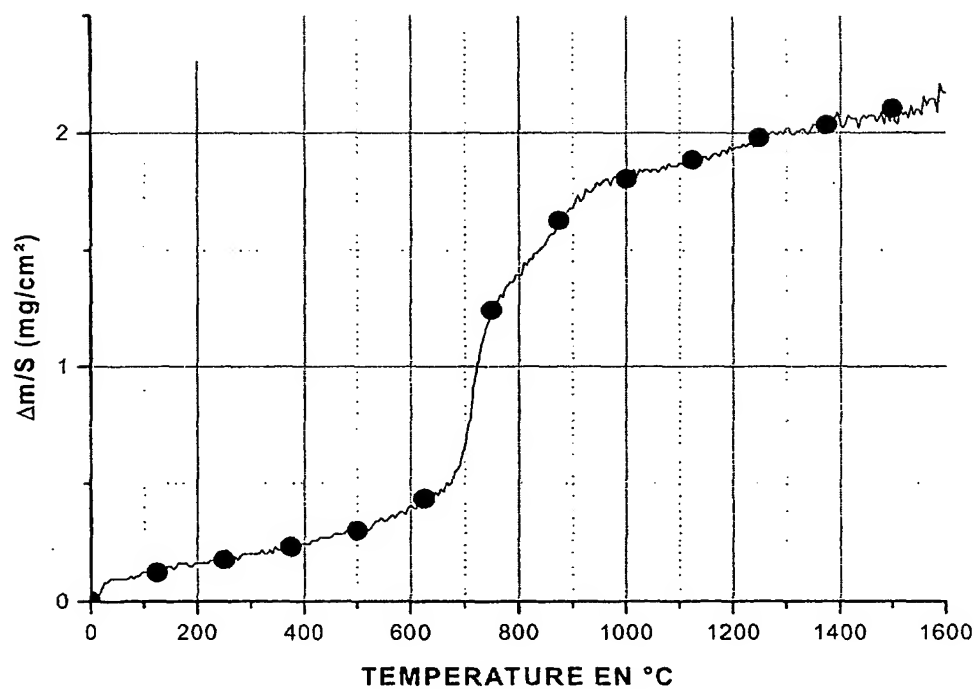


FIG. 6

4 / 4

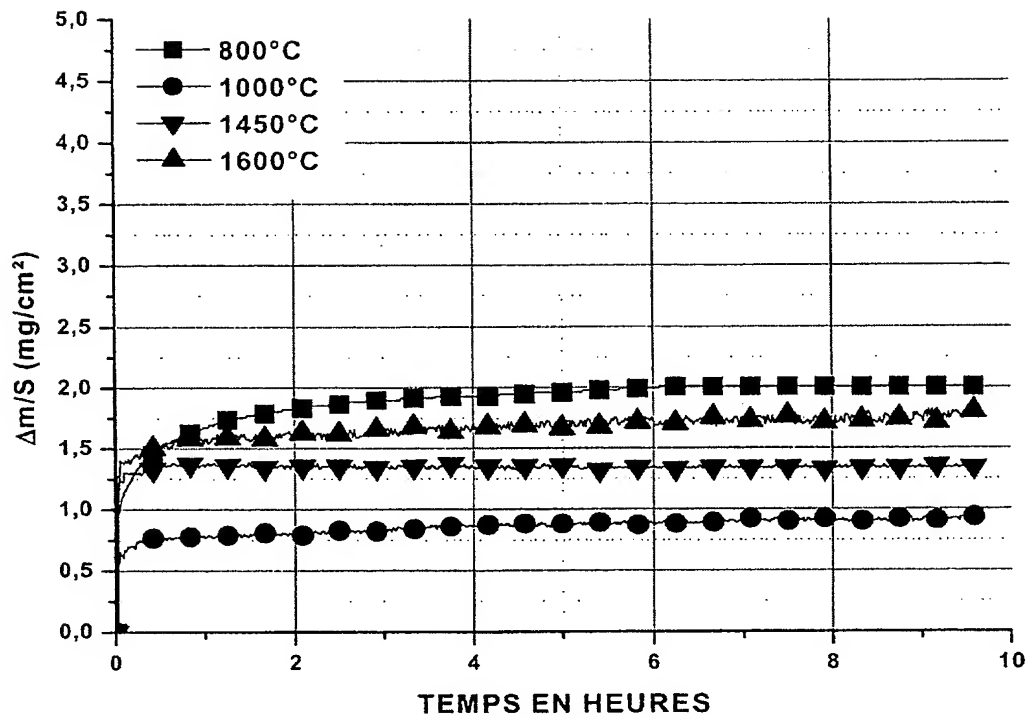


FIG. 7

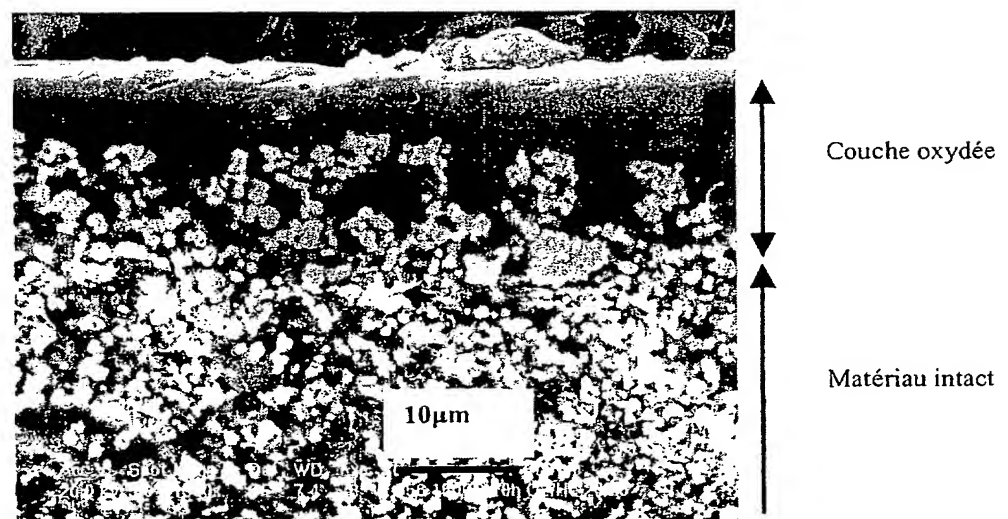


FIG. 8

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		SP 21258.69/SL	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0209 677	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU REFRACTAIRE, REVETEMENT PROTECTEUR SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENU PAR CE PROCEDE ET LEURS UTILISATIONS.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : EADS LAUNCH VEHICLES 37 Bld de Montmorency 75781 PARIS CEDEX 16			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LESPADE	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	17 rue des Ormes	
	Code postal et ville	33700	MERIGNAC
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GOURSAT	
Prénoms		Paul	
Adresse	Rue	Haut Félix	
	Code postal et ville	87430	VERNEUIL SUR VIENNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RICHET	
Prénoms		Nicolas	
Adresse	Rue	17 rue du Docteur Jouhaud	
	Code postal et ville	87000	LIMOGES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 30 JUILLET 2002 G. POULIN CPI 990200			



22850

703-413-3000

DOCKET NO.: *240822USD*

INVENTOR: *Pierre LESPADE, et al.*